

Process for mercerising, causticising or scouring

Patent number: DE3906737
Publication date: 1990-09-13
Inventor: SCHOLLMAYER ECKHARD PROF DR (DE); KNITTEL DIERK (DE); BUSCHMANN HANS-JUERGEN DR (DE)
Applicant: DEUTSCHES TEXTILFORSCHZENTRUM (DE)
Classification:
- **international:** D06M11/38; D06M11/44; D06M11/59
- **european:** D06M11/40; D06M11/59; D06M11/76; D06M23/10B
Application number: DE19893906737 19890303
Priority number(s): DE19893906737 19890303

Abstract of **DE3906737**

A process is described for mercerising, causticising or scouring linen- or cellulose-containing textile materials, in particular yarns or fabrics, by treating the materials in an alkaline fluid with or without the action of a tension (voltage). The fluid used is a supercritical fluid which is inherently alkaline and/or which has been admixed with at least one alkaline compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3906737 A1

⑥1 Int. Cl. 5:
D 06 M 11/59
D 06 M 11/38
D 06 M 11/44

⑳ Aktenzeichen: P 39 06 737.8
㉔ Anmeldetag: 3. 3. 89
㉕ Offenlegungstag: 13. 9. 90

DE 3906737 A1

㉑ Anmelder:

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West eV,
4150 Krefeld, DE

㉒ Vertreter:

Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000
München; Graalfs, E., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg;
Wehnert, W., Dipl.-Ing., 8000 München; Döring, W.,
Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.-Ing.; Beines, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

㉓ Erfinder:

Schollmeyer, Eckhard, Prof. Dr., 4152 Kempen, DE;
Knittel, Dierk, Priv.-Doz. Dr.; Buschmann,
Hans-Jürgen, Dr., 4150 Krefeld, DE

㉔ Verfahren zum Mercerisieren, Laugieren oder Abkochen

Es wird ein Verfahren zum Mercerisieren, Laugieren oder Abkochen von leinen- oder cellulosehaltigen textilen Materialien, insbesondere Garnen oder Flächengebilden, beschrieben, bei dem man die Materialien in einem alkalischen Fluid ggf. unter Einwirkung einer Spannung behandelt. Hierbei wird als Fluid ein überkritisches Fluid verwendet, das als solches alkalisch ist und/oder das mindestens mit einer alkalischen Verbindung versetzt ist.

DE 3906737 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Mercerisieren, Laugieren oder Abkochen von leinen- oder cellulosehaltigen textilen Materialien mit den Merkmalen des Oberbegriffes des Patentanspruchs 1.

Es ist bekannt, leinen- oder cellulosehaltige textile Materialien zum Zwecke der Erhöhung der Hydrophilie, der Erhöhung der Farbstoffaufnahme und/oder der Verbesserung des Glanzes abzukochen, zu laugieren oder zu mercerisieren. Hierbei beinhalten diese bekannten Verfahrensschritte als gemeinsames Merkmal die Behandlung der Ware mit Alkalien, vorzugsweise Natronlauge, während sie sich in der Laugenkonzentration, der Temperatur und der bei der Behandlung einwirkenden Spannung deutlich unterscheiden.

So wird das Abkochen (Beuchen) in der Regel bei Konzentrationen von Ätznatron zwischen etwa 2 g/l und etwa 8 g/l und bei Temperaturen zwischen 80°C und 120°C im spannungslosen Zustand der Ware durchgeführt. Beim Laugieren werden die jeweils zu behandelnden Waren spannungslos durch eine etwa 2%ige bis etwa 6%ige verdünnte wäßrige NatronlaugeLösung in der Kälte geführt, während beim Mercerisieren wäßrige Natronlaugekonzentrationen zwischen etwa 20% und etwa 35% zur Anwendung gelangen. Ferner haben beim Mercerisieren die jeweils einwirkende Behandlungsspannung und die Temperatur, die zwischen etwa 12°C und etwa 20°C variiert, einen entscheidenden Einfluß auf den resultierenden Warenausfall.

Die zuvor beschriebenen bekannten Verfahren werden üblicherweise bei leinen- oder cellulosehaltigen textilen Materialien angewendet. Hierunter werden in der vorliegenden Anmeldung solche textilen Substrate verstanden, die entweder ausschließlich aus Leinen- oder Cellulosefasern, wie beispielsweise Viskose-, Zellwoll- oder Baumwollfasern, bestehen oder die die vorstehend genannten Fasern neben anderen Fasern, wie beispielsweise Synthefasern, enthalten.

Bei den bekannten Verfahren ist es erforderlich, nach dem Mercerisieren, Laugieren bzw. Abkochen die in der Ware befindliche Natronlauge, die teilweise substantiv sogar gebunden ist, zu entfernen. Hierzu sind bei den bekannten Verfahren aufwendige Waschbehandlungen erforderlich, wobei der Wasserverbrauch abhängig von der zuvor eingesetzten Natronlaugekonzentration und dem jeweils angewendeten Waschverfahren zwischen etwa 5 l/kg und etwa 100 l/kg variiert. Dies wiederum führt dazu, daß entsprechende alkalische Abwassermengen anfallen, die entweder aufbereitet werden müssen, was vielfach nach dem Mercerisieren geschieht, oder gegebenenfalls nach weiterer Verdünnung in den Abwasserkanal abgeführt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, das im besonderen Maße umweltfreundlich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zum Mercerisieren, Laugieren oder Abkochen von leinen- oder cellulosehaltigen textilen Materialien vorgeschlagen, bei dem nicht, wie beim vorstehenden Stand der Technik, als Fluid ein wäßriges System verwendet wird, sondern statt dessen als Fluid ein überkritisches Fluid zur Anwendung gelangt. Hierbei ist das überkritisches Fluid als solches alkalisch oder es wird mit mindestens einer entsprechenden alkalischen Verbindung versetzt, um so den für den jeweiligen Anwendungsfall erforderlichen pH-Wert einzustellen. Ebenso kann jedoch auch ein alkalisches überkritisches Fluid verwendet werden, dessen Alkalität durch Zusatz mindestens einer alkalischen Verbindung weiter erhöht wird. Unter dem Begriff überkritisches Fluid wird in der vorliegenden Anmeldung ein solches System verstanden, bei dem der Druck und/oder die Temperatur des Fluids oberhalb des für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Druckes, der für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Temperatur und/oder das Volumen unterhalb des kritischen Volumens liegen. Mit anderen Worten befindet sich somit das überkritisches Fluid oberhalb des kritischen Punktes, wobei ein derartiges System auch als superkritisches Gas oder Flüssigkeit im superkritischen Zustand allgemein bezeichnet wird. Hierbei weist das überkritisches Fluid annähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und eine Dichte auf, die näherungsweise der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases entspricht.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. Bedingt durch den Austausch von Wasser durch das überkritisches Fluid fallen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren keine oder keine nennenswerten Mengen Abwasser an, so daß das erfindungsgemäße Verfahren besonders umweltfreundlich ist. Dies trifft insbesondere auf solche Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens zu, bei denen mit einem alkalischen überkritischen Fluid gearbeitet wird, da durch eine Temperaturerniedrigung bzw. Druckverringern und/oder eine Volumenvergrößerung die in der behandelten Ware verbleibenden Reste des überkritischen Fluids schlagartig in das entsprechende Gas umgewandelt werden, so daß diese Reste gasförmig entweichen und somit ein entsprechendes Auswaschen entfallen kann. Auch bei der Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der das überkritisches Fluid Zusätze von alkalischen Verbindungen aufweist, können die gegebenenfalls teilweise noch in der behandelten Ware verbleibenden Reste der alkalischen Verbindung leicht entfernt werden. Hierzu ist es lediglich erforderlich, die behandelte Ware mit einem überkritischen Fluid, das keine alkalischen Verbindungen beinhaltet, zu durchströmen. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß, bedingt durch die relativ niedrige, mit Gasen vergleichbare Viskosität, die bei der Behandlung ablaufenden Stoffaustauschvorgänge beschleunigt werden, während die Löslichkeit der durch die Behandlung zu entfernenden Faserbegleitstoffe, wie beispielsweise natürliche Fette, Wachse, Pektine, Schalen od. dgl., durch die hohe, mit einer entsprechenden Flüssigkeit vergleichbaren Dichte des überkritischen Fluids verbessert wird. Dies wiederum führt dazu, daß das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut, insbesondere auch zum Laugieren oder Mercerisieren von Rohwaren angewendet werden kann, wobei festgestellt wurde, daß wegen der zuvor beschriebenen guten Löslichkeit des überkritischen Fluids für Faserbegleitstoffe ein sofortiges Netzen der Ware eintrat, was beim herkömmlichen Verfahren nur bedingt unter Zusatz von erheblichen Mengen Netzmittel möglich ist. Wegen der vorstehend beschriebenen niedrigen, mit Gasen vergleichbaren Viskosität des überkritischen Fluids tritt ein Beschleunigung der Behandlung ein, so daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich zu herkömmli-

chen Verfahren die gewünschten Behandlungseffekte innerhalb wesentlich kürzerer Zeiten erreicht werden. Auch kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auf ein Trocknen der Ware nach der Behandlung, d. h. nach dem Abkochen (Beuchen), Laugieren oder Mercerisieren, verzichtet werden. Hier genügt es, durch eine einfache Temperatur- und/oder Druckerniedrigung bzw. Volumenvergrößerung das überkritische Fluid in das entsprechende Gas umzuwandeln, wobei zweckmäßigerweise das entweichende Gas wieder aufgefangen und in den überkritischen Zustand überführt und anschließend erneut verwendet wird. Dies wiederum führt dazu, daß das erfindungsgemäße Verfahren in seiner Gesamtenergiebilanz wesentlich günstiger ist als die herkömmlichen Verfahren, die mit wäßrigen Systemen arbeiten.

Abhängig von dem jeweils gewünschten Behandlungseffekt richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Auswahl des überkritischen Fluids. Soll beispielsweise eine Ware nur abgekocht bzw. gebeucht werden, so können hierfür überkritische Fluida verwendet werden, die entweder als solche nur eine geringe Alkalität besitzen oder die durch Zusatz von geringen Mengen einer alkalischen Verbindung bzw. mehrerer alkalischer Verbindungen auf die gewünschte Alkalität eingestellt sind. Zu der ersten Gruppe gehören beispielsweise überkritische organische Amine oder überkritisches Ammoniak, das gegebenenfalls mit einem weiteren nichtalkalischen überkritischen Fluid vermischt ist. Zu der zweiten Gruppe zählen alle nachfolgend noch genannten nichtalkalischen überkritischen Fluida, die durch Zusatz insbesondere von anorganischen alkalischen Verbindungen, wie vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalihydroxidverbindungen oder -karbonaten oder Ammoniaklösungen und gegebenenfalls Wasser auf die gewünschte Alkalität eingestellt sind.

Für das Laugieren sind in der Regel höhere Alkalitäten erforderlich. Dies bedeutet, daß hierbei entweder mit solchen überkritischen Fluida gearbeitet wird, die als solche eine höhere Alkalität besitzen, was beispielsweise auf Ammoniak allein oder in Mischung mit nichtalkalischen überkritischen Fluida zutrifft, oder daß nichtalkalische überkritische Fluida eingesetzt werden, deren Alkalität durch Zugabe von unterschiedlichen Mengen der vorstehend genannten alkalischen Verbindungen und gegebenenfalls Wasser auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Soll hingegen die jeweils zu behandelnde Ware mercerisiert werden, so kann man zu diesem Zweck entweder mit überkritischem Ammoniak arbeiten oder mit einem nichtalkalischen überkritischen Fluid, dem eine relativ große Menge einer alkalischen Verbindung, wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, und gegebenenfalls Wasser zugesetzt sind. Hierdurch wird sichergestellt, daß das jeweils verwendete Fluid die für die Mercerisation notwendige Alkalität besitzt.

Darüber hinaus richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Auswahl des jeweils eingesetzten überkritischen Fluids noch nach dem jeweils zu behandelnden Substrat, da hierdurch gewisse Grenzen bezüglich der maximalen Temperatur gesetzt sind. So können beispielsweise relativ temperaturbeständige Waren, wie z. B. Mischungen von leinen- oder cellulosehaltigen Materialien mit Synthefasern, bei relativ hohen Temperaturen behandelt werden. Hierfür bietet sich ein überkritisches System, bestehend aus Pentan, das mit entsprechenden Mengen der vorstehend genannten anorganischen alkalischen Verbindungen auf die gewünschte Alkalität eingestellt wurde, wobei sich ein derartiges System bei Temperaturen oberhalb von etwa 197°C und einem Druck oberhalb von etwa 34 bar im überkritischen Zustand befindet. Ein wesentlich schonenderes Mercerisieren, Abkochen oder Laugieren erlauben die nichtalkalischen überkritischen Fluida Ethan, bei dem die Behandlungstemperatur oberhalb von 32°C und der Behandlungsdruck oberhalb von etwa 48 bar, Propan, bei dem die Behandlungstemperatur oberhalb von etwa 96°C und der Behandlungsdruck oberhalb von 42 bar, Ethylen, bei dem die Behandlungstemperatur oberhalb von etwa 9°C und der Behandlungsdruck oberhalb von etwa 49 bar und Trifluor-Chlormethan, bei dem die Behandlungstemperatur oberhalb von etwa 29°C und der Behandlungsdruck oberhalb von etwa 35 bar liegen.

Besonders gute Ergebnisse erzielt man mit dem überkritischen Kohlendioxid, wobei das Kohlendioxid als nichtalkalisches überkritisches Fluid mindestens einen Zusatz eines weiteren, alkalischen überkritischen Fluids und/oder den Zusatz von mindestens einer der vorstehend genannten alkalischen Verbindungen erfordert. In solchen Systemen liegen die Behandlungstemperaturen oberhalb etwa 32°C und die Behandlungsdrücke oberhalb etwa 74 bar. Das überkritische Fluid Kohlendioxid besitzt sehr gute Löseeigenschaften für natürliche und synthetische Faserbegleitstoffe, so daß es insbesondere zur Mercerisation oder zum Laugieren von Rohwaren eingesetzt werden kann. Darüber hinaus ist es untoxisch, so daß bei einer Undichtigkeit in dem jeweils für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Autoklaven keine nennenswerte Gefahr auftritt, weil in diesem Fall das überkritische Fluid als Kohlendioxid-Gas entweicht. Auch können wegen der vorstehend genannten, relativ niedrigen kritischen Temperatur mit einem entsprechend alkalisch eingestellten überkritischen Kohlendioxid insbesondere gut solche Waren behandelt werden, bei denen beispielsweise ein zu starkes Schrumpfen verhindert werden soll, was insbesondere auf Maschenwaren zutrifft.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Ausführungen ist allgemein festzuhalten, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Behandlungstemperaturen zwischen etwa 8°C und etwa 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 31°C und etwa 197°C variieren. Ebenso variieren bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Drücke zwischen etwa 30 bar und etwa 230 bar, vorzugsweise zwischen etwa 70 bar und etwa 150 bar.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß dem jeweils verwendeten überkritischen Fluid ein Moderator zugesetzt wird. Hierbei soll dieser Moderator die Eigenschaften des überkritischen Fluids gezielt an die jeweils erforderlichen Bedingungen anpassen. Vorzugsweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Moderator Wasser, eine andere polare Substanz und/oder Tenside, insbesondere anionische oder nichtionische Tenside verwendet. Hierbei bewirken Wasser bzw. die andere polare Substanz, wie z. B. Alkohole, daß insbesondere bei solchen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei denen alkalische Verbindungen zugesetzt werden, die entsprechenden alkalischen Verbindungen dissoziieren können. Tenside erhöhen im allgemeinen das Lösevermögen und die Emulgier- bzw. Dispergierfähigkeit des erfindungsgemäßen überkritischen Fluids für natürliche und synthetische Faserbegleitstoffe, wodurch

die jeweils behandelte Ware noch schneller genetzt bzw. benetzt wird und somit der erwünschte Veredlungseffekt innerhalb noch kürzerer Zeiten eintritt.

Bei den als Moderator verwendeten Tensiden handelt es sich üblicherweise um die an sich bekannten nichtionischen oder anionischen Tenside, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfate, -sulfonate, lineare Alkylsulfate, -sulfonate, ethoxylierte Alkylphenole und/oder ethoxylierte Fettalkohole, wobei sowohl die zuvor genannten Produkte allein als auch in Mischung eingesetzt werden können.

Üblicherweise liegen die zuvor genannten Moderatoren in dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch in einer Konzentration zwischen etwa 1 Vol.-% und etwa 10 Vol.-%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 5 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches, vor.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die insbesondere zum Abkochen und Laugieren von Garnen und vorzugsweise von Flächengebilden angewendet wird, sieht vor, daß die Garne und Flächengebilde beim Abkochen lose oder in gebundener Form und beim Laugieren in loser Form mit dem alkalischen überkritischen Fluid bei einem Flottenverhältnis zwischen etwa 1 : 2 und 1 : 50 behandelt werden. Hierbei werden insbesondere beim Abkochen von Garnen in gebundener Form Flottenverhältnisse zwischen etwa 1 : 2 und etwa 1 : 7 angewendet, wobei vorzugsweise die Garne auf entsprechende Kreuzspulen aufgewickelt sind und entsprechend abgekocht werden. Die Laugierung von Flächengebilden oder Garnen erfolgt mit dem überkritischen Fluid in loser Form. Dabei variiert das Flottenverhältnis insbesondere zwischen etwa 1 : 10 und etwa 1 : 30. Soll hingegen Flocke abgekocht bzw. laugiert werden, so erfolgt dies in den üblicherweise für die Färbung von Flocke verwendeten Apparaten, wobei hier die Flocke als dicht gepackter Kuchen vorliegt. Das Flottenverhältnis liegt in diesem Fall zwischen etwa 1 : 2 und etwa 1 : 5.

Sollen hingegen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Garne oder Flächengebilde mercerisiert werden, so empfiehlt sich eine andere Arbeitsweise. In diesem Fall werden die Garne bzw. Flächengebilde mit dem alkalischen überkritischen Fluid benetzt und anschließend auf eine Fluidaufnahme, die zwischen etwa 80% und etwa 120% liegt, gebracht und gegebenenfalls nach einer kurzen Verweilzeit, die vorzugsweise zwischen etwa 1 Sekunde und etwa 15 Sekunden liegt, nachbehandelt. Hierbei wird in der Nachbehandlung das alkalische überkritische Fluid entfernt, wobei dies im einfachsten Fall durch eine entsprechende Druck- und/oder Temperaturerniedrigung und/oder Volumenvergrößerung erfolgen kann. Hierbei entweicht dann das überkritische Fluid als entsprechendes Gas. Auch kann man diese Nachbehandlung derart durchführen, daß man mit einem weiteren überkritischen Fluid, das nichtalkalisch ist, das ursprüngliche alkalische überkritische Fluid verdrängt, so daß bei einer anschließenden Temperatur- und/oder Druckerniedrigung bzw. Volumenvergrößerung das nichtalkalische überkritische Fluid aus der Ware entweicht. Hierfür bietet sich insbesondere als nichtalkalisches überkritisches Fluid Kohlendioxid an.

Vorzugsweise werden bei dem zuvor beschriebenen Mercerisieren die Garne bzw. Flächengebilde insbesondere in der Stufe, in der sie sich mit dem alkalischen überkritischen Fluid in Kontakt befinden, geführt, so daß es möglich ist, die Ware unter einer definierten vorgegebenen Spannung, vorzugsweise längenkonstant zu halten. Durch eine derartige Spanningskontrolle kann dann der Mercerisationseffekt beeinflußt werden.

Zur Reinigung des verwendeten überkritischen Fluids bestehen mehrere Möglichkeiten. So sieht eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß das jeweils verwendete überkritische Fluid über entsprechende Filter gepumpt wird, wobei diese Filter die in dem überkritischen Fluid gelösten natürlichen und synthetischen Faserbegleitstoffe, wie beispielsweise natürliche Wachse, Fette, Pektine, Schalenbestandteile, oder für die Verarbeitung aufgebrauchte Präparationen oder Schlichtemittel, ad- bzw. absorbieren. Hierfür eignen sich insbesondere die an sich bekannten Kieselgel-, Kieselgur-, Kohle-, Zeolithe- und Aluminiumoxidfilter.

Ferner besteht die Möglichkeit, zusätzlich zu dem vorstehend beschriebenen Verfahren oder anstelle von dem vorstehend beschriebenen Verfahren das mit den zuvor genannten Faserbegleitstoffen beladene Fluid bzw. Fluidgemisch durch eine Temperatur- und/oder Druckerniedrigung und/oder eine Volumenvergrößerung zu reinigen. Hierbei wandelt sich das überkritische Fluid in das entsprechende Gas bzw. das überkritische Fluidgemisch in die entsprechenden Gase um, das bzw. die dann entsprechend aufgefangen wird bzw. werden und erneut einsetzbar sind. Durch eine derartige Expansion scheiden sich die Faserbegleitstoffe und die in dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch gegebenenfalls enthaltenen alkalischen Verbindungen als flüssige oder feste Produkte ab, die dann entsprechend wegen ihrer geringen Menge einfach und problemlos entsorgt werden können.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Fünf Baumwollgewebe (Rohwaren) wurden in einer Laborapparatur bei einem Flottenverhältnis von 1 : 10 bei 98°C und einer Verweilzeit von 90 Minuten gemäß der nachfolgenden Rezeptur im wäßrigen System abgekocht. Hierbei enthielt die wäßrige Flotte 5 g/l Natriumhydroxid (fest) und 10 g/l eines anionenaktiven, alkalistabilen Tensides. Nach dem Abkochen und Trocknen wurden von diesen Proben die Restauflage nach DIN 54 278 und die Netzzeiten bestimmt, wobei hierzu das Einsinken eines gefärbten Wassertropfens, der von einer Bürette aus einer vorgegebenen Höhe auf die Probe getropft wurde, gemessen wurde.

Zur Gewinnung von Vergleichsversuchen wurden die gleichen fünf Gewebeproben (Rohware) in einem Flottenverhältnis von 1 : 10 während 10 Minuten in überkritischem Fluid behandelt. Hierbei wies das überkritische Fluid folgende Zusammensetzung auf:

Überkritisches CO₂ mit Zusatz von 5 Volumenprozent einer wäßrigen Ammoniaklösung (32%ig),
Behandlungsdruck: 120 bar

Behandlungstemperatur: 130°C.

Von den mit dem überkritischen Fluid abgekochten Proben wurden die Restauflagen und die Netzzeiten nach den vorstehend wiedergegebenen Bestimmungen gemessen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

| Probe Nr. | Abgekocht im wäßrigen System | | Behandelt mit überkritischem CO ₂ unter Zusatz von Ammoniaklösung | |
|-----------|------------------------------|-----------------|--|-----------------|
| | Restauflage | Netzzeit in sec | Restauflage | Netzzeit in sec |
| 1 | 0,4% | 40 | 0,2% | 20 |
| 2 | 0,6% | 55 | 0,25% | 18 |
| 3 | 0,35% | 35 | 0,18% | 15 |
| 4 | 0,5% | 70 | 0,1% | 17 |
| 5 | 0,45% | 28 | 0,3% | 14 |

Wie die Werte der Tabelle 1 eindeutig zeigen, besitzen die mit überkritischem Kohlendioxid behandelten Proben eine erheblich geringere Restauflage an natürlichen und für die Bearbeitung aufgebrauchten Faserbegleitstoffen. Ebenfalls sind die Netzzeiten wesentlich geringer, so daß die in überkritischem Kohlendioxid behandelten Proben wesentlich saugfähiger sind, was insbesondere für Waren, die bedruckt oder nach dem Klotz-Färbeverfahren gefärbt werden, entscheidend ist.

Beispiel 2

Drei Gewebeproben aus Baumwolle (Rohware) wurden entnommen und auf einem Laborrahmen derart aufgestern, daß die Proben während der nachfolgenden Behandlung dimensionskonstant gehalten wurden. Anschließend wurden diese Proben während 4 Minuten mit einem überkritischen Fluidgemisch, bestehend zu 20 Vol.-% aus überkritischem Kohlendioxid und zu 80 Vol.-% aus überkritischem Ammoniak, in einer Laborapparatur während 2 Minuten behandelt. Hierbei betrug die Behandlungstemperatur 140°C und der Behandlungsdruck 150 bar.

Parallel hierzu wurden von den gleichen Rohwaren aus der laufenden Produktion nach dem Mercerisieren mercerisierte Proben abgenommen. Hierbei war die Ware mit einer Natronlauge von 30° Bé unter Zusatz von 3 g/l eines alkalistabilen Netzmittels mercerisiert worden, wobei die produktionsgemäß behandelte Ware als Rohware mercerisiert ist. Sowohl von den Proben, die auf der Laborapparatur mit dem zuvor beschriebenen überkritischen Fluidgemisch mercerisiert worden sind als auch von den produktionsgemäß mercerisierten Proben wurden die Fadendichte (Kette und Schuß), die Barytzahlen nach Agster, 10. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1983, Seite 141, und das Anfärbeverfahren mit verschiedenen Reaktivfarbstoffkombinationen bestimmt. Ferner fand eine mikroskopische Auswertung der mercerisierten Proben statt.

Sowohl die im überkritischen Fluid labormäßig mercerisierten Proben als auch die produktionsmäßig mercerisierten Proben wiesen die gleiche Kett- und Schußdichte auf.

Die mikroskopische visuelle Auswertung ergab, daß in den produktionsmäßig mercerisierten Proben noch zwischen etwa 5 und 10 Prozent nicht mercerisierte Fasern enthalten waren. Dies war bei den Proben, die im Labor mit dem überkritischen Fluid mercerisiert waren, nicht der Fall.

Die Ergebnisse der Barytzahlen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 wiedergegeben. Hierdurch wird das bereits mikroskopisch visuell gewonnene Ergebnis bestätigt, wonach der Mercerisierungsgrad der labormäßig behandelten Proben höher ist.

Tabelle 2

| Probe Nr. | Produktionsmäßig mercerisiert 30° Bé NaOH | Mercerisiert in überkritischem CO ₂ /NH ₃ |
|-----------|---|---|
| 1 | 110 | 140 |
| 2 | 130 | 145 |
| 3 | 100 | 138 |

Auch die Ergebnisse der mit verschiedenen Reaktivfarbstoffkombinationen durchgeführten Färbeversuchen zeigten, daß die labormäßig mit dem überkritischen Fluid mercerisierten Proben unter den ansonsten gleichen Färbebedingungen wesentlich tiefer, d. h., zwischen etwa 10% und etwa 20%, angefärbt wurden, so daß insgesamt festzuhalten ist, daß bei dem labormäßigen Verfahren ein wesentlich besserer Mercerisierereffekt erzielt wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Mercerisieren, Laugieren oder Abkochen von leinen- oder cellulosehaltigen textilen Materialien, insbesondere Garnen oder Flächengebilden, bei dem man die Materialien in einem alkalischen Fluid, gegebenenfalls unter Einwirkung einer Spannung behandelt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Fluid ein überkritisches Fluid verwendet, das als solches alkalisch ist und/oder das mit mindestens einer alkalischen Verbindung versetzt ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein an sich alkalisches überkritisches Fluid, insbesondere überkritisches Ammoniak oder ein überkritisches organisches Amin einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als überkritisches Fluid Alkane, insbesondere Ethan, Propan, Pentan, Fluor-Chlor-Alkane, Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid verwendet, die jeweils mit mindestens einer alkalischen Verbindung versetzt sind.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalische Verbindung mit dem überkritischen Fluid mischbar oder in dem überkritischen Fluid lösbar ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalische Verbindung ein weiteres überkritisches Fluid, insbesondere Ammoniak ist.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalische Verbindung eine in dem überkritischen Fluid lösbare anorganische Verbindung, insbesondere Ammoniak und/oder eine Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidverbindung ist.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die textilen Materialien bei Temperaturen zwischen etwa 8°C und etwa 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 32°C und etwa 197°C behandelt.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Druck zwischen etwa 74 bar und etwa 400 bar, vorzugsweise zwischen etwa 120 bar und etwa 250 bar arbeitet.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man dem überkritischen Fluid einen Moderator zusetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Moderator Wasser, Alkohole und/oder Tenside einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den Moderator zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 10 Vol.-% einsetzt.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche zum Laugieren oder Abkochen von textilen Materialien, insbesondere Garnen und Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, daß man die textilen Materialien in dem überkritischen Fluid in einem Flottenverhältnis zwischen etwa 1 : 2 und etwa 1 : 50, insbesondere bei einem Flottenverhältnis zwischen 1 : 2 bis 1 : 7 und 1 : 10 bis 1 : 30 behandelt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Mercerisieren von Garnen oder Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Garne oder Flächengebilde mit dem überkritischen Fluid netzt und anschließend aus der genetzten Ware nach einer kurzen Verweilzeit das überkritische Fluid entfernt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ware mit dem überkritischen Fluid zwischen 80% und 120%, bezogen auf das jeweilige Warengewicht, netzt.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ware zwischen 2 Sekunden und 60 Sekunden, vorzugsweise zwischen 2 Sekunden und 15 Sekunden verweilen läßt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ware mindestens während des Netzens und Verweilens dimensionskontrolliert führt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ware mindestens während des Netzens und Verweilens längenkonstant hält.
18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das überkritische Fluid über ein Filter führt und/oder durch eine Temperatur- und/oder Druckerniedrigung und/oder Volumenvergrößerung reinigt.
19. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Durchführung des Verfahrens die Temperatur, den Druck und/oder das Volumen verändert.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.